

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000169116 A**

(43) Date of publication of application: **20.06.00**

(51) Int. Cl.

C01B 19/00
C22B 61/00

(21) Application number: **10348116**

(22) Date of filing: **08.12.98**

(71) Applicant: **SUMITOMO METAL MINING CO LTD**

(72) Inventor: **ASANO SATOSHI**
TERAO KAORU

(54) SELECTIVELY LEACHING RECOVERY PROCESS OF SELENIUM

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To safely recover high space selenium simple substance at a low cost without being subjected to roasting or distillation by selectively leaching selenium from a selenium-containing solid substance containing impurities.

SOLUTION: When a selenium containing substance is leached using a water- soluble sulfite, selenium

is selectively leached by allowing a reducing agent having higher reducing power than that of the sulfite to act on the selenium containing substance and then selenium simple substance is recovered by precipitating and separating. The recovered selenium simple substance is red selenium. Crystallization is accelerated by treating the recovered selenium with warm water of $\approx 50^{\circ}\text{C}$ and containing no selenium compound, and further heat-treating in air.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-169116

(P 2 0 0 0 - 1 6 9 1 1 6 A)

(43) 公開日 平成12年6月20日 (2000.6.20)

(51) Int. Cl. ⁷

識別記号

F I

ターマコード (参考)

C01B 19/00

C01B 19/00

E 4K001

C22B 61/00

C22B 61/00

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全6頁)

(21) 出願番号

特願平10-348116

(22) 出願日

平成10年12月8日 (1998.12.8)

(71) 出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72) 発明者 浅野 聡

愛媛県新居浜市磯浦町17-5 住友金属鉱
山株式会社新居浜研究所内

(72) 発明者 寺尾 薫

愛媛県新居浜市磯浦町17-5 住友金属鉱
山株式会社新居浜研究所内

(74) 代理人 100083910

弁理士 山本 正緒

Fターム(参考) 4K001 AA22 BA17 DB08 HA12

(54) 【発明の名称】 セレンの選択的浸出回収方法

(57) 【要約】

【課題】 焙焼や蒸留を経ず安全且つ低コストで、不純物を含む固体のセレン含有物からセレンを選択的に浸出し、高品位のセレン単体を回収する。

【解決手段】 セレン含有物を水溶性亜硫酸塩を用いて浸出する際に、亜硫酸塩よりも還元力の強い還元剤を作らせてセレンを選択的に浸出し、その後セレン単体を析出分離して回収する。回収したセレン単体は赤色セレンであり、セレン化合物を含有しない50℃以上の温水処理、更に空気中での加熱処理により、結晶化を促進させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 セレン含有物を水に可溶性な亜硫酸塩を用いて浸出し、得られた浸出液からセレンをセレン単体として析出回収する方法において、前記亜硫酸塩による浸出時に、亜硫酸塩よりも還元力の強い還元剤を作用させ、セレンを選択的に浸出することを特徴とするセレンの選択浸出回収方法。

【請求項2】 亜硫酸塩よりも還元力の強い還元剤がヒドラジンであることを特徴とする、請求項1に記載のセレンの選択浸出回収方法。

【請求項3】 前記セレン含有物は、銅製錬の電解アノードスライムの塩素浸出液の還元析出物であることを特徴とする、請求項1又は2に記載のセレンの選択的浸出回収方法。

【請求項4】 前記セレン単体を回収し、セレン化合物を含有しない50℃以上の温水中で保持することにより、セレンの結晶化を促進させることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載のセレンの選択的浸出回収方法。

【請求項5】 前記温水中からセレン単体を回収し、該温水の温度以上の温度に加熱することにより、更にセレンの結晶化を促進させることを特徴とする、請求項4に記載のセレンの選択的浸出回収方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、銅製錬工程などで発生するセレン含有物から、湿式法によって高品位のセレン単体を回収する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】セレンは銅鉱石中に含まれ、その多くが銅精錬の電解アノードスライムから回収されている。かかるセレンの回収方法としては、非常に多くの方法が提案されているが、原理的には以下の方法が代表的なものである。

【0003】即ち、第1の方法は酸化焙焼法であり、例えば日本鉱業会誌97、1122(1981)Aug.、第648頁及び第753頁、資源素材学会誌105(1989)No.5、第398頁に記載されている。この方法は、銅電解のアノードスライムを酸化焙焼し、揮発した二酸化セレンを水又は水酸化ナトリウム水溶液に溶解し、水中で生成した亜セレン酸又は亜セレン酸イオンを二酸化硫黄を用いて還元する方法である。

【0004】また、“Hydrometallurgy”(1994)、Chapaman&Hall、p69には、硫酸焙焼法が記載されている。この方法は、アノードスライムを硫酸と共に焙焼し、揮発した二酸化セレンと生成した二酸化硫黄とを水に溶解して、溶解と同時に酸化還元反応によりセレンを生成析出させる方法である。

【0005】更に、“JOM”(1990)、Au

g.、p45に記載されているアルカリ浸出法では、アノードスライムを炭酸ナトリウムと焙焼した後、水で浸出するか、あるいは水酸化ナトリウム浸出溶液で酸化する方法により、セレン酸ナトリウムの水溶液又は亜セレン酸ナトリウムとセレン酸ナトリウムの水溶液とし、この水溶液を二酸化硫黄で還元する。

【0006】以上の方法はいずれも原液の調整に焙焼工程を含むものであるが、焙焼工程を含まない方法としては、“Proceedings of COPPER 95-COBRE”、95 International Conference Vol. IIIに記載される蒸留法がある。この方法は、アノードスライムの塩素浸出液を二酸化硫黄で還元してセレン及びテルルを主成分とする混合物を析出させ、これを蒸留することにより、セレンを回収する方法である。

【0007】また、上記の焙焼工程や蒸留工程を経ずに、湿式法によりセレンを含む濃縮物からセレンを回収する方法として、“Nat'l. Met. Lab. Tech. J.”、15No.1(1973)、p17に記載されているように、亜硫酸塩による浸出法がある。この方法は、水に可溶性の亜硫酸塩水溶液を用いて、セレン含有物から6価セレンの生成なくセレンを浸出し、この浸出液からセレンを析出させて回収する方法である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の酸化焙焼法では、二酸化セレンの溶解により生成した亜セレン酸の水溶液を二酸化硫黄により還元すると、セレン化合物を形成しやすい不純物元素が共沈し、高品位のセレン単体を得ることが困難であった。そのため、還元前に二酸化セレンを再揮発させるか、又は還元前の水溶液をイオン交換樹脂で処理するなどの、再精製工程が必要であった。

【0009】また、硫酸焙焼法では、発生した二酸化セレンと二酸化硫黄を水で吸収させると同時にセレンが析出する反応機構であるため、2種の発生ガスと共に水に混入した焙焼残渣や揮発物等の粉塵が共沈し、最高でも99%程度の品位のセレンしか回収することができなかった。

【0010】アルカリ浸出法では、常に難還元性の6価セレンを含むセレン酸イオンが生成するため、セレンの還元時には、反応促進のため塩化物イオン、鉄(II)イオン等を添加する必要がある、特に鉄イオンを大量に使用するため、この廃液処理に多くの費用を要するうえ、還元されずに残った6価セレンが排水中に混入する恐れがあった。また、アルカリ浸出法では、アルカリと塩を形成するあらゆる不純物が同時に浸出するため、還元に先立って、沈澱法による分離精製操作を繰返し行う必要があった。

【0011】しかも、これらの酸化焙焼法、硫酸焙焼法、及びアルカリ浸出法は、いずれも原液の調整に焙焼

工程を含むので、焙焼時に二酸化セレンの煙霧又は粉塵が発生し、その取り扱い時にも二酸化セレンが漏洩しやすいため、作業環境が悪化し、作業中にも被毒する危険性があった。また、焙焼時に装置内が高度に腐食性の環境になるため、特殊な耐食性の焙焼炉が必要となり、初期投資及びメンテナンス費用が大きくなるという欠点があった。

【0012】また、蒸留法では、セレンとテルルが共沸混合物を形成するため、多段の精留段を持つ精留塔が必要になり、また常圧では沸点が高いことから、真空中で操業する必要があるため、設備投資が大きくなるという欠点があった。また、原料中にしばしば揮発性の不純物元素又は化合物が混入する場合があります、これらも揮発して、製品セレン中に混入するという問題点もあった。

【0013】最後に、亜硫酸塩による浸出方法では、亜硫酸塩でのセレン浸出液中に、亜硫酸イオン、浸出反応で生成するセレン酸イオン、更には原料中にしばしばセレンと共存する硫黄又は上記亜硫酸イオンから生成するチオ硫酸イオンなどが存在する。これらの陰イオンと特定の不純物元素が錯イオンを形成し、セレンと共に浸出される。そのため、浸出液から回収したセレン単体に不純物元素が含まれ、その品質が低下してしまうという欠点があった。

【0014】本発明は、このような従来の事情を鑑み、多くの不純物を含む固体のセレン含有物から、焙焼工程や蒸留工程を経ることなく安全且つ低コストにて、湿式法によりセレンを選択的に浸出し、高品位のセレン単体を回収することができるセレンの選択的浸出回収方法を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明が提供するセレンの選択的浸出回収方法は、セレン含有物を水に可溶性な亜硫酸塩を用いて浸出し、得られた浸出液からセレンをセレン単体として析出回収する方法において、前記亜硫酸塩による浸出時に、亜硫酸塩よりも還元力の強い還元剤を作用させ、セレンを選択的に浸出することを特徴とする。

【0016】また、本発明のセレンの選択的浸出回収方法においては、上記のごとくセレン単体を回収し、セレン化合物を含有しない50℃以上の温水中で保持することにより、セレンの結晶化を促進させることができ、更には温水中からセレン単体を回収し、該温水の温度以上の温度に加熱することにより、更にセレンの結晶化を促進させることができる。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明では、水溶性の亜硫酸塩により固体原料中のセレンを浸出する際に、還元力の強い還元剤を共存させることにより、亜硫酸イオン又はそのセレン酸イオンやチオ硫酸イオンなどの反応生成物と錯塩を形成する不純物を還元し、元素単体として残渣に

固定する。その結果、固体原料であるセレン含有物が多くの不純物を含んでいても、セレンのみを選択的に浸出することができ、従って得られた浸出液からセレン単体を析出させ、99.9%以上の高品位のセレン単体を回収することができる。

【0018】以下に、亜硫酸塩として亜硫酸ナトリウムを例にとり、本発明をより詳細に説明する。尚、亜硫酸塩は亜硫酸ナトリウムでなくても、水溶性の亜硫酸塩であれば同様に適用可能である。

【0019】まず、亜硫酸塩によるセレンの浸出反応は、下記化学式1のように表すことができる：

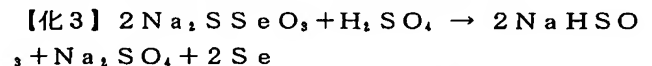
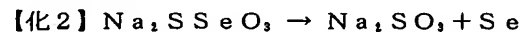


【0020】このセレンと亜硫酸塩とからセレン酸塩が形成される反応は、硫黄と亜硫酸塩とからチオ硫酸塩が生成する反応と類似しており、亜硫酸ナトリウム中の4価の硫黄がセレンにより6価に酸化され、逆にセレンは Se^{4+} に還元されることにより進行する。この化学式1で示す反応は、温度が高いほど右に進行しやすいため、出来るだけ高温で実施することが望ましい。また、この反応は可逆反応であるから、セレンに対して亜硫酸塩の量が多いほど、また亜硫酸塩の濃度が高いほど定量的に反応が進行する。

【0021】この反応の原理からも明らかなように、本発明方法の原料となるセレン含有物は単体状態であることが望ましい。従って、セレン含有物としては、化合物形態のセレンが多い銅製錬の電解アノードスライムであっても良いが、電解アノードスライムの塩素浸出液を還元して得た還元析出物の方が適している。

【0022】上記化学式1の反応により得られた浸出液からセレンを回収するには、下記化学式2で示すように液を冷却する方法と、下記化学式3で示すように液のpHを下げて酸分解する方法がある。ただし、化学式2の反応のみによるセレンの析出は不完全であるため、実際には化学式3の酸分解反応と組み合わせた方法が有利である。

【0023】

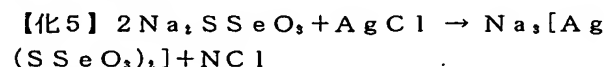
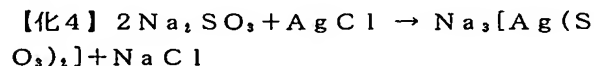


【0024】酸分解するpHは、亜硫酸ナトリウムが亜硫酸水素ナトリウムに変化する値、即ち亜硫酸の酸解離定数 $pK_{a1}=1.91$ と $pK_{a2}=7.18$ の中間値に相当するpH4.5付近まで低下すれば十分であり、これより低いpHになると亜硫酸水素ナトリウムが二酸化硫黄を放出して分解し、亜硫酸イオンの再利用が困難になるので好ましくない。また、チオ硫酸塩が共存する場合は、この付近のpHから分離し、硫黄が析出することが知られている。尚、セレンを回収した母液は、アルカリを添加して亜硫酸イオンを再生することにより、繰返し浸出に使用することができる。

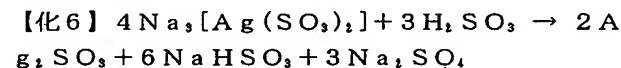
【0025】ところが、上記化学式1の浸出反応において、原料のセレン含有物中に特定の元素や化合物、例えば銅、銀、金又はその化合物が共存する場合には、これらの元素や化合物が亜硫酸イオン、セレン硫酸イオン、チオ硫酸イオンと安定な錯塩を形成して、セレンと共に水溶液中に溶出する。これらの錯塩は、過剰の亜硫酸塩の存在下では高温及びアルカリに対して比較的安定であるが、酸性では容易に分解するため、上記化学式3のようにpHを低下させた状態で析出したセレン中に不純物として混入する。

【0026】具体的に、セレン含有物中に銀化合物が含まれる場合を例にとり、亜硫酸塩での浸出時に生じる錯塩の形成反応を下記化学式4と化学式5に、セレンを析出させるための酸分解反応において錯塩が分解析出する反応を化学式6から化学式8に示す。実際には、錯塩の形成反応及び酸分解反応ともに、下記の各反応の他に種々の副反応を伴う。

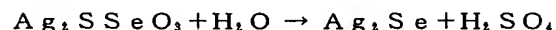
【0027】



【0028】



【化8】



【0029】この反応系では、多くの不純物元素について、硫化物及びセレン化合物が最も溶解度が低く且つ安定であるため、生成する種々の難溶性塩は最終的にいずれかに変化しているものと考えられる。従って、これらの不純物が混入した状態で回収されたセレン単体は、後に化学的又は物理的な洗浄によって、不純物のみを除去することは困難である。

【0030】しかしながら、上記挙動を示す不純物元素の化合物の多くは、金属単体への酸化還元電位が比較的高いため、還元処理することにより、金属状態として固定することができる。とはいえ、これらの不純物元素は錯塩を形成すると酸化還元電位が大きく低下し、例えば Ag^+/Ag 間の標準酸化還元電位は0.78Vであるが、 $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{SSeO}_3)_2]$ と類似した化合物である $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]$ / Ag 間の標準酸化還元電位は-0.017Vまで低下する。一方、溶液中に存在する亜硫酸ナトリウムの $\text{SO}_3^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_3$ 間の標準酸化還元電位は0.171Vであるから、上記錯塩の形態では還元が困難である。

【0031】そこで、本発明方法においては、亜硫酸塩での浸出時に不純物元素の化合物を還元するため、亜硫

酸塩以上に還元力強い還元剤を用いるのである。かかる還元剤としては、例えば、ヒドラジン、次亜リン酸、水素化ホウ素ナトリウム等の化合物、亜鉛粉、アルミニウム粉などの金属粉が使用可能である。その中でも、反応後に不活性なガス成分に分解して水溶液中に残留しないこと、酸化還元当量当たりの価格が安価なこと等から、ヒドラジンが最も好ましい。

【0032】また、亜硫酸ナトリウムは加水分解により強アルカリ性を示し、更にしばしば遊離のアルカリが存在しているため、上記化学式1と同様の反応によっては溶解しないとされるテルルが浸出される場合がある。この浸出されたテルルは亜テルル酸塩であり、4価で存在しているため、本発明方法によれば、上記したヒドラジン等の還元剤により容易に還元して、元素単体として分離することが可能である。

【0033】尚、セレンも陽イオンの状態では単体への還元が容易であることが知られているが、上記化学式1の浸出反応により生成するセレン硫酸塩中のセレンの価数は-2であるから、還元により単体に変化することはない。

【0034】このようにして、亜硫酸塩よりも強い還元剤の下でセレン含有物を亜硫酸塩で浸出することにより、不純物は残渣中に固定して、セレンのみを選択的に水溶液中に浸出することができる。その後、このセレンを含む浸出液から、通常の方法により、例えば酸の添加によりpHを低下させて、セレン単体を析出させることができる。

【0035】このセレン単体の析出は温度が低いほど有利であるから、セレン単体は通常は赤色セレンとして析出する。しかしながら、市場に流通する一般的なセレンの形態は結晶化が進行した灰黒色の金属セレンであるため、回収した赤色セレンは結晶化させることが望ましい。ところが、赤色セレンを単純に母液中で加熱したり、あるいは乾燥により加熱すると、途中でゴム状の無定形セレンに変化して、塊状になってしまうという問題点があった。

【0036】この赤色セレンを結晶化する方法の一つとして、“Proceedings of the International Symposium on Processing of Rare Metals” (1990)、pp.231に記載されているように、アンモニア水溶液中で加熱して金属化処理する方法が知られている。しかし、この方法では、アルカリ性の液中でセレンを処理するため一部のセレンが溶出する欠点があるうえ、加熱時のアンモニアの損失により処理コストが増大する恐れがあった。

【0037】そこで、本発明においては、析出した赤色セレンを水溶液から分離回収し、セレン化合物を含まない水中で50℃以上に加熱することにより、結晶化を促進させる。セレン化合物を含む水中で加熱すると、還元

時の母液中でそのまま加熱した場合と同様に、セレン化合物がゴム状の無定形セレンとして析出し、これがバインダーの働きをしてセレンが塊状に変化してしまうからである。

【0038】更に、より一層結晶化した金属セレンにする必要がある場合は、上記の温水で加熱処理したセレンを取り出し、その温水の加熱処理温度以上の温度で更に加熱乾燥する。この乾燥温度が高いほど、金属セレンの結晶化が進行する。例えば、140℃以上で加熱することにより、初めから金属セレンとして液中で直接還元採取した場合よりも結晶化が進行した金属セレンを得ることができる。

《原料の組成(湿潤状態、重量%)》

Cu	Pb	Se	Ag	Pt	Pd	Rh	Te
4.89	0.04	33.6	0.02	0.13	0.66	0.04	7.37

【0041】得られた濾液に、30%硫酸を添加してpH4.5に調整し、セレンを析出させた。回収したセレン単体は水洗した後、70℃にて乾燥した。最終的に回収されたセレン単体の品位と、発光分光定性分析の結果を下記表2に示した。尚、表中の定量値は、硫黄を除

《セレン単体の品位(ppm)及び発光分光定性分析結果》

	Ca	Na	Ag	Cu	Al	Bi	Fe	Si
Se品位:	—	—	<1	8	—	<1	<1	<10
発光分析:	±	(±)	(±)	2+	±	(±)	—	±

【表2-2】

	Te	Pt	Mg	Sb	Pb	Au	S
Se品位:	<1	—	—	7	0.9	—	42
発光分析:	—	—	(±)	(±)	±	—	/

(注) 発光分析の欄において、+は存在が強く認められること、±は存在がはっきり認められるが弱いこと、(±)は存在が弱く認められること、及び—は存在が認められないことを表す(以下同じ)。

【0043】次に、比較例として、上記表1に示す原料粉末を使用し、ヒドラジン水和物を添加しない以外は上記実施例と同様にしてセレンを浸出させた。その後、得られた濾液に上記実施例と同様に硫酸を添加してセレン

《セレン単体の品位(ppm)及び発光分光定性分析結果》

	Ca	Na	Ag	Cu	Al	Bi	Fe	Si
Se品位:	—	—	8	110	—	<1	<1	<10
発光分析:	±	+	2+	5+	±	(±)	—	±

【表3-2】

	Te	Pt	Mg	Sb	Pb	Au	S
Se品位:	10000	—	—	7	0.9	—	580
発光分析:	5+	(±)	(±)	(±)	±	+	/

【0045】上記の結果から分かるように、比較例のごとく亜硫酸ナトリウム単独による浸出では、銀、銅の他、テルルが比較的多く溶出するため、これらがpH調整時にセレンと共に沈殿する結果、99.9%以上の品位のセレン単体を回収することは困難である。

【0046】これに対して本発明の上記実施例では、ヒドラジンの添加により銅、銀、テルル等の不純物金属が

【0039】

【実施例】下記表1に示す原料粉末8.9gを水38.3ml中に懸濁し、炭酸ナトリウムにて酸性化合物を中和した後、亜硫酸ナトリウムを濃度が200g/lになるように溶解した。このスラリーにヒドラジン水和物を添加し、90℃で1時間攪拌してセレンを浸出させ、酸化還元電位を低下し得る最低値である-564mVまで低下させた。その後、析出物が出なくなるまで放冷して濾過した。

【0040】

【表1】

き、発光分光分析結果を検量線を用いて数値換算したものである。

【0042】

【表2-1】

を析出させ、水洗、乾燥後、得られたセレン単体を上記と同様に評価した結果を表3に示した。

【0044】

【表3-1】

固定され、セレンのみが選択的に浸出された結果、99.9%以上の高品位のセレン単体を回収することができた。尚、比較例と対比すると分かるように、硫黄の混入も大幅に低減したが、これは不純物元素の硫化物として沈殿していた硫黄が、不純物が溶出しなくなったため、沈殿しなくなったものと考えられる。

【0047】また、上記実施例において回収されたセレン

ンは赤色セレンであるため、これを脱イオン水中に懸濁して、83℃まで徐々に加熱昇温した後、濾過して水分を分離し、更に140～170℃で12時間加熱することにより、結晶化を促進させた。

【0048】結晶性の尺度として、X線回析分析を行い、 $2\theta = 41.2^\circ$ における半価幅を求めた結果、回収直後の赤色セレンは0.68であったのに対し、上記結晶化後のセレンは0.40であり、外観も灰黒色の金属セレンであった。尚、精製した純亜セレン酸水溶液を80℃で二酸化硫黄を用いて還元して得られた従来品の10 金属セレンの半価幅は、0.54である。

【0049】

【発明の効果】本発明によれば、種々の不純物が共存する固体原料から、焙焼工程や蒸留工程を経ることなく、安全且つ低コストにて、湿式法によってセレンを選択的に浸出分離することができ、99.9%以上の高品位のセレン単体を回収することができる。

【0050】また、本発明により得られるセレンは赤色セレンであるが、これを温水中、更には空气中で加熱することによって、セレンの品位を低下させることなく、結晶化を促進させることができ、市場に流通する一般的な形態である灰黒色の金属セレンとすることができる。